

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-129126

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl. C09J163/00
C08G 59/40
C09J 7/00
C09J 7/02
C09J167/00
C09J179/08
H01L 21/52
H01L 23/40

(21)Application number : 2000-323364

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.2000

(72)Inventor : KOBAYASHI MASAHIRO

OKA OSAMU

SATO TAKESHI

(54) ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE SHEET FOR SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide such an adhesive composition and an adhesive sheet for electronic parts excellent in the resistances to hot temperature cycle and to humidity.

SOLUTION: The adhesive composition and the adhesive sheet contain each as the essential components, (A) an epoxy resin, (B) an epoxy hardener, (C) a polyester-based elastomer and (D) one or more imide-based resins selected from polyimide, polyetherimide and polyamideimide.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-129126

(P2002-129126A)

(43) 公開日 平成14年5月9日 (2002.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 0 4
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	4 J 0 3 6
C 0 9 J 7/00		C 0 9 J 7/00	4 J 0 4 0
7/02		7/02	Z 5 F 0 3 6
167/00		167/00	5 F 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-323364(P2000-323364)

(22) 出願日 平成12年10月23日 (2000.10.23)

(71) 出願人 000153591
株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋1丁目5番15号
(72) 発明者 小林 正治
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所電子材料事業部内
(72) 発明者 岡 修
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所電子材料事業部内
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置用接着剤組成物および接着シート

(57) 【要約】

【課題】 耐熱温度サイクル性に優れ、耐湿度性に優れた電子部品用接着剤組成物および接着シートを提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂、(B) エポキシ硬化剤、(C) ポリエステル系弾性体、(D) ポリイミド、ポリエーテルイミドまたはポリアミドイミドから選択される1種または2種以上のイミド系樹脂を必須成分として含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、(B) エポキシ硬化剤、(C) ポリエステル系弹性体、(D) ポリイミド、ポリエーテルイミドまたはポリアミドイミドから選択される1種または2種以上のイミド系熱可塑性樹脂を必須成分として含有することを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。

【請求項2】 前記(C) ポリエステル系弹性体は、前記(A) エポキシ樹脂または(B) エポキシ硬化剤との反応性を有する官能基を有することを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

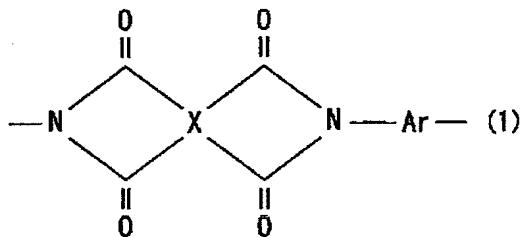
【請求項3】 前記(C) ポリエステル系弹性体の比率は、全体量の40～80重量%であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項4】 前記(A) エポキシ樹脂と(B) エポキシ硬化剤の合計比率は、全体量の10～40重量%であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項5】 前記(D) イミド系熱可塑性樹脂の比率は、全体量の5～30重量%であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項6】 前記(D) イミド系熱可塑性樹脂は、下記式(1)で示される構造単位を40モル%以上含有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【化1】



(式中、Xはビフェニル構造、ジフェニルエーテル構造またはジフェニルスルホン構造の4価の芳香族基を意味し、Arはジフェニルメタン構造、2, 2-ビス[〔フェノキシ〕フェニル]プロパン構造、ビス〔〔フェニル〕-1-メチルエチル〕ベンゼン構造、ビス(フェノキシ)ベンゼン構造、ビフェニル構造、フェニレン構造またはジフェニルエーテル構造の芳香族基を意味する。)

【請求項7】 前記(D) イミド系熱可塑性樹脂は、吸水率が1%以下であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項8】 前記(D) イミド系熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、100～300°Cであることを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項9】 前記(A)、(B)、(C)、(D)樹脂全てが有機溶媒に可溶であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項10】 絶縁体層および導体回路を具備して構成されるIC用基板とICチップが積層した構造を有する半導体装置用であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項11】 絶縁性フィルムまたは剥離性フィルムの少なくとも一面に、請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物が積層してなることを特徴とする半導体装置用接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、各種の半導体を用いてなる半導体装置、特に、IC絶縁体層および導体回路から構成されるIC用基板にICチップを積層した構造を有する半導体装置、面実装型の半導体装置および多ICチップ型半導体装置に好適な接着剤組成物および接着シートに関するもので、中でもICチップを接着するためまたは放熱板を接着するため、より具体的にはICチップとIC用基板、ICチップと放熱板、放熱板とIC用基板および/またはICチップとICチップを接着するための接着剤組成物および接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯型パソコン、携帯電話の普及が進む今日、電子機器にはさらなる小型化、薄型化、多機能化が要求されている。この要求を実現するには電子部品の小型化、高集積化は必須のことであるが、さらに電子部品の高密度実装技術が必要となる。近年の電子部品の中核を構成しているICパッケージは、その形態がQFP (Quad Flat Package) やSOP (Small Outline Package) といった周辺実装型が主流であったが、最近ではBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、BOC (Board On Chip) と呼ばれる面実装型およびMCP (Multi Chip Package) と呼ばれる多ICチップ型パッケージが高密度実装可能なICパッケージとして脚光を浴びている。

【0003】 BGA、CSPおよびBOCは、パッケージの裏面に面格子状にはんだボールを外部接続端子として設けている。IC(半導体集積回路)の電極は、回路配線パターン変換基板であるIC用基板を介してプリント基板の電極に接続する。そのIC用基板の種類によりプラスチックBGA(以下、「P-BGA」と略す。)、セラミックBGA(以下、「C-BGA」と略す。)、テープBGA(以下、「T-BGA」と略す。)、高機能(enhanced)BGA(以下、「E-BGA」と略す。)などが開発されている。最近まではQFPでのワイヤーボンディング技術が利用可能なP-BGAが主流となっていたが、TAB (Tape Automated Bonding) 技術を利用したT-BGAが、さらなる高密度化(多ピン化)が可能

であること、また放熱性に優れるため主流になりつつある。CSPはBGAを更に小型化、高密度化したパッケージであり、マイクロBGA、ファインピッチBGAと呼ばれている。特に、CSPはその構造から低インピーダンス、周波数応答の高速性などの優れた電気特性も有するパッケージである。

【0004】図1にファインピッチBGAの一例の断面図を示す。この例のIC用基板1では、絶縁体層2の一方の表面に導体電極3などの導体回路が形成され、中央部に穴の空いた構造となっている。また、IC用基板1は、接着シート4を介してICチップ5上に積層されている。また、ICチップ5は、ICチップ5上に形成されたバンプを介して、絶縁体層2の一方の表面に形成された導体電極3と金ワイヤー6で接続されている。また、これらの配線部分は、樹脂7で被覆されている。さらに、導体電極3上の樹脂7で被覆されていない部分に配線8を形成し、この配線8上にはんだボール9が形成され、該BGAが外部と電気的に接続される。図2にファインピッチBGAの他の一例の断面図を示す。この例のIC用基板1では、絶縁体層2の一方の表面に導体電極3が形成されている。絶縁体層2には、導体電極3へのはんだ接続用の穴が、導体電極3が形成されていない面側から複数形成された構造となっている。また、絶縁体層2上に形成された導体電極3上には、第一のICチップ5aおよび補強板10が、接着シート4を介して積層されている。また、第一のICチップ5a上には、第二のICチップ5bが、接着シート4を介して積層されている。また、ICチップ5a、5bは、ICチップ5a、5b上に形成されたバンプを介して、導体電極3と金ワイヤー6で接続されている。また、これらの配線部分は、樹脂7で被覆されている。さらに、絶縁体層2に空けた穴には、導体電極3に接触するようにはんだボール9が形成され、該BGAが外部と電気的に接続される。図3にファインピッチBGAの他の一例の断面図を示す。この例のファインピッチBGAでは、放熱板11の一方の表面上に、導体電極3およびICチップ5が、接着シート4を介して積層されている。また、導体電極3の接着シート4に接着していない面には、導体電極3へのはんだ接続用の穴が形成された絶縁体層2が形成されている。また、ICチップ5は、ICチップ5上に形成されたバンプを介して、導体電極3と金ワイヤー6で接続されている。また、これらの配線部分は、樹脂7で被覆されている。さらに、絶縁体層2に空けた穴には、導体電極3に接触するようにはんだボール9が形成され、該BGAが外部と電気的に接続される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、IC用基板1を構成する絶縁体層2には、通常、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが用いられている。また、従来、接着シート4としては、エポキシ樹脂/N

BR（アクリロニトリルバタジエン）系接着剤が使用されてきた。ICパッケージの温度は駆動時にはICの発熱で100°C以上になるので、ICパッケージは室温～高温（100°C以上）の温度変化に曝される。したがって、ICパッケージには耐熱性が求められ、さらには、高温での耐湿度性が求められている。しかしながら、前記組成の接着剤は長時間の温度変化に対する耐性、高温高湿度下での耐性は十分なものではなかった。具体的には、室温～高温（100°C以上）の温度変化が繰り返されると生じる応力によって、上記IC用基板1を構成する絶縁体層2とICチップ5との層間剥離を引き起こすことがあった。そこで、この層間剥離を改善するため、温度変化に弱いNBRに替えてエステル結合を有する弾性体を用いることが提案された。しかし、エステル結合を有するポリエステル系弾性体をエポキシ樹脂とともに用いると、接着剤層にタックが発生しやすく、タックを抑えると接着力が低下してしまうという問題があった。また、接着シートは打ち抜き加工する際に延伸するため、搬送性が悪いという問題もあった。さらに、鉛フリー化によりIRリフロー温度が高くなると、接着剤に含まれる水分がリフロー時に気化する際に接着剤を押しのけ、膨れが生じるポップコーン現象と呼ばれる水蒸気爆発が発生しやすくなつた。そこで、このポップコーン現象の原因となる水分を除去するため、リフロー前の半製品を防湿状態にして管理していた。しかし、防湿状態での管理には多大な作業とコストがかかるため、防湿状態の管理を必要とすることなくポップコーン現象の起きない接着剤組成物が求められていた。

【0006】本発明は前記課題を解決するためになされたもので、BGA、CSPなどの半導体装置に使用される従来の接着剤が有する問題である温度変化が繰り返されることによる層間剥離を改善する、すなわち耐熱温度サイクル性に優れた電子部品用接着剤組成物および接着シートを提供することにある。また、従来の接着剤が有する問題である、接着剤に含まれる水分がリフロー時に気化することによって発生するポップコーン現象を改善する、すなわち耐湿度性に優れた電子部品用接着剤組成物および接着シートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体装置用接着剤組成物は、（A）エポキシ樹脂、（B）エポキシ硬化剤、（C）ポリエステル系弾性体、（D）ポリイミド、ポリエーテルイミドまたはポリアミドイミドから選択される1種または2種以上のイミド系熱可塑性樹脂を必須成分として含有することを特徴とする接着剤組成物である。ここで、（C）ポリエステル系弾性体としては、（A）エポキシ樹脂または（B）エポキシ硬化剤との反応性を有する官能基を有するものが望ましい。

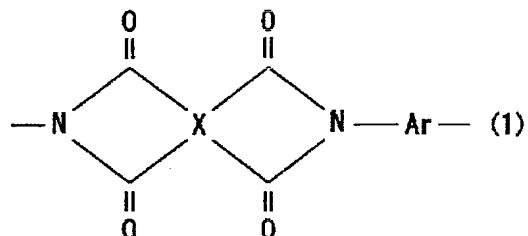
（C）ポリエステル系弾性体の比率は、全重量の40～80重量%であるものが望ましい。

(A) エポキシ樹脂と (B) エポキシ硬化剤の合計比率は、全体量の10~40重量%であるものが望ましい。

(D) イミド系熱可塑性樹脂の比率は、全体量の5~30重量%であるものが望ましい。

【0008】(D) イミド系熱可塑性樹脂は、下記式(1)で示される構造単位を40モル%以上含有する化合物が望ましい。

【化2】



(式中、Xはビフェニル構造、ジフェニルエーテル構造またはジフェニルスルホン構造の4価の芳香族基を意味し、Arはジフェニルメタン構造、2,2-ビス[(フェノキシ) フェニル] プロパン構造、ビス[(フェニル) -1-メチルエチル] ベンゼン構造、ビス(フェノキシ) ベンゼン構造、ビフェニル構造、フェニレン構造またはジフェニルエーテル構造の芳香族基を意味する。)

ここで、(D) イミド系熱可塑性樹脂は、吸水率が1%以下であるものが望ましく、また、ガラス転移温度が100~300°Cであるものが望ましい。さらに、

(A)、(B)、(C)、(D) 樹脂全てが有機溶媒に可溶であるものが望ましい。本発明の半導体装置用接着剤組成物は、絶縁体層および導体回路を具備して構成されるIC用基板とIC用チップが積層した構造を有する半導体装置用であるものが望ましい。本発明の半導体装置用接着シートは、絶縁性フィルムまたは剥離性フィルムの少なくとも一面に、前記半導体用接着剤組成物が積層してなることを特徴とする接着シートである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の半導体装置用接着剤組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) エポキシ硬化剤、(C) ポリエステル系弾性体、(D) ポリイミド、ポリエーテルイミドまたはポリアミドイミドから選択される1種または2種以上のイミド系熱可塑性樹脂を必須成分として含有する硬化型接着剤組成物である。本発明の半導体装置用接着剤組成物に用いる成分についてそれぞれ説明する。

【0010】[(A) エポキシ樹脂] エポキシ樹脂は分子内に2個以上のオキシシラン環を有している樹脂、例えば、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、線状脂肪族エポキサイト、脂環族エポキサイトなどいずれの構造でもよく、単独でも2種以上を併用することもできる。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビス

フェノールS型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂などの二官能エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリグリシジル-p-アミノフェノール型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラグリシジルメタキシレンジアミン型エポキシ樹脂、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型エポキシ樹脂などの多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン型エポキシ樹脂、トリフェニルグリシジルエーテルメタン型エポキシ樹脂などの多官能グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノール型エポキシ樹脂、アルキルフェノール型エポキシ樹脂などの多官能レゾール型エポキシ樹脂、フェノール型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂などの多官能ノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0011】これらの中でも特にビスフェノール型エポキシ樹脂が安価であるため、また、多官能エポキシ樹脂は絶縁性および耐熱性に優れるため好適に用いられる。このエポキシ樹脂のエポキシ当量は100~4000が好ましく、より好ましくは100~2000、特に好ましくは170~1000のエポキシ当量のものである。エポキシ当量が100未満では、接着力が低下する。エポキシ当量が4000を超えて大きいと、硬化物の弾性率が低くなり、絶縁性および耐熱性が低下する。本発明に好適に用いられるエポキシ樹脂は具体的には、油化シェルエポキシ社製：商品名；エピコート806、828、834、1001などのビスフェノール型、YX-4000、YX-4000H(ビフェニル型)などの2官能エポキシ樹脂、エピコート152、154、180S65、1032H60、157S70(多官能ノボラック型)、604(テトラグリシジルジフェニルメタン型)、HP-7200、HP-7200H(ジシクロ型)などの多官能エポキシ樹脂、日本化薬社製：商品名；EOCN102S、103S、104S、1020(オクレゾールノボラック型)、EPPN501H、502H(トリフェニルメタン型)などの多官能エポキシ樹脂を挙げることができる。また難燃性を付与するためにハロゲン化エポキシ、特に臭素化エポキシを用いることは有効な手段である。臭素化エポキシの具体例としては、油化シェルエポキシ社製：商品名；エピコート5045、5046、5050、日本化薬社製：商品名；BREN-S、BREN-105、BREN-301などが挙げられる。

【0012】[(B) エポキシ硬化剤] エポキシ硬化剤はエポキシ樹脂と反応して3次元網状構造を形成する化学物質を指し、芳香族ポリアミン、脂肪族ポリアミン、ポリアミド、酸無水物、フェノール誘導体、ポリメルカプタン、第三アミン、ルイス酸錯体などが用いられる。具体的には4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニル

スルファン、ジアミノジフェニルスルフィド、m-フェニレンジアミン、2, 4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、メタキシリレンジアミン、メタアミノベンジルアミン、ベンジジン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルファン、2, 6-ジアミノピリジン、イソフタル酸ジヒドラジドなどの芳香族ポリアミン類、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジエチレンテトラミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、ビス-(ヘキサメチレン)トリアミンアジピン酸ジヒドラジド、ジアンジアミドなどの脂肪族ポリアミン類、ダイマー酸ポリアミド、無水マレイン酸、無水ドデセニルこはく酸、無水クロレンデック酸、無水セバシン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、シクロペンタン・テトラカルボン酸二無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチル・テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロキシフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、無水メチルナジック酸などの酸無水物、レゾールフェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、レゾールシノール樹脂、キシレン樹脂などのフェノール誘導体、2, 2-ジメルカプトジエチルエーテル、1, 2-ジメルカプトプロパン、1, 3-ジメルカプトプロパノール、ビス(2-メルカプトエチルスルフィド)などのポリメルカプタン類、ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール・トリー-2-エチルヘキサン塩、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイ

ミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロリド、1, 3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウムクロリド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール、2-メチルイミダゾール・トリアジン複合体、2-フェニルイミダゾール・トリアジン複合体などの第三アミン類、3フッ化ほう素・モノエチルアミン錯化合物、3フッ化ほう素・ピペリジン錯化合物、3フッ化ほう素・n-ブチルエーテル錯化合物などのルイス酸錯体が挙げられる。中でもフェノール誘導体は、反応性に優れ、半導体装置用途においても耐湿耐熱性に優れるため好ましい。また、エポキシ樹脂と硬化剤の比率は官能基数で1:0. 6~1:1. 4の比率、好ましくは1:0. 8~1:1. 2の比率で使用する。また上記(A)エポキシ樹脂と(B)エポキシ硬化剤の接着剤組成物中の合計比率は、全体量の10~40重量%、好ましくは20~30重量%である。10重量%未満では、リフロー時の樹脂の膨れを抑えきれず高温時の発泡の原因となる。40重量%を超えると、樹脂が硬くなりすぎて、温度変化が繰り返されると被着体の層間剥離を引き起こす。

【0013】【(C) ポリエステル系弾性体】ポリエステル系弾性体は接着剤に可撓性を付与するものであれば使用でき、エステル結合を有する重合体である。このような重合体の重量平均分子量は1, 000~5, 000, 000、好ましくは10, 000~3, 000, 000、より好ましくは50, 000~2, 000, 000である。このようなポリエステル系弾性体としては、具体的には、ポリエステルウレタンゴム、含フッ素ポリエステルゴム、ポリエステルエラストマーなどが挙げられ、特に、ポリエステルウレタンゴムおよびポリエステルエラストマーが好適である。ポリエステルウレタンゴムは、酸成分とグリコールのポリエステルをベースにジイソシアナートなどにより誘導されるゴム状弾性体である。グリコール成分にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ヘキサヒドロレゾルシン、ジエチレングリコール、ジおよびトリエチレンエーテルグリコール、ジエチレンオエーテルグリコールなどが好適である。酸成分には、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、フタル酸、メチルアジピン酸などが好適である。また、

グリコール成分の一部をトリオールなどで置換して目的の特性を得ることもできる。これらから得られた単一ポリエステルまたは共縮合ポリエステルについて、ジイソシアナートなどを用いてポリエステルウレタンを合成し、さらに必要に応じて架橋してポリエステルウレタンゴムが得られる。

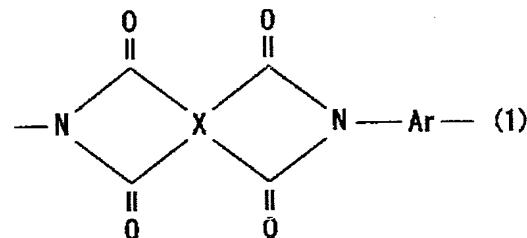
【0014】含フッ素ポリエステルゴムは、例えば、塩化アジビルとヘキサフルオロベンタジオールなどから合成され、化学的安定性に優れている。ポリエステルエラストマーは、単一ポリエステルまたはセグメントにポリエステルを用いたポリエステルのエラストマーである。ハードセグメントまたはソフトセグメントの少なくとも一方に、ポリエステルを用いていればよく、セグメントに用いるポリエステルは芳香族系ポリエステル、脂肪族ポリエステルのいずれでもよい。ポリエステルエラストマーは、例えば、ハードセグメントにポリブチレンテレフタレートなどの芳香族ポリエステル、ソフトセグメントにポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリエーテル、脂肪族ポリエステルなどの構造を有するものが知られている。このポリエステルエラストマーは、耐荷重性、耐油・耐薬品性、成形性に優れている。

【0015】また、これらのポリエステル系弾性体は、硬化後の耐熱性向上のために、(A)エポキシ樹脂または(B)エポキシ硬化剤と反応可能な官能基を有することが望ましい。具体的な官能基としては、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基(無水物を含む)、シラノール基、水酸基、ビニル基、メチロール基、メルカプト基などが挙げられる。中でも、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基、ビニル基は反応性に富むため好ましく、最適にはエポキシ基、カルボキシル基、アミノ基を有する弾性体である。官能基の含有量は0.2~20モル%が好ましく、より好ましくは0.5~15モル%、特に好ましくは2~10モル%である。官能基含有量が0.2モル%未満であると反応性が低く、20モル%を超えると塗料の状態での安定性が悪くなる。また、上記ポリエステル系弾性体の接着剤組成物中の比率は、全体量の40~80重量%、好ましくは50~70重量%である。40重量%未満では、応力を緩和しきれず室温~高温(100°C以上)の温度変化が繰り返されると被着体の層間剥離を引き起こす。80重量%を超えると、接着シートとしての作業性が悪くなる。

【0016】【(D)イミド系熱可塑性樹脂】イミド系

熱可塑性樹脂はポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミドから選択される1種または2種以上からなる熱可塑性樹脂である。これらのイミド系熱可塑性樹脂の重量平均分子量は5,000~500,000、好ましくは8,000~200,000、より好ましくは10,000~100,000である。これらの熱可塑性樹脂の中でも、ポリイミド樹脂が好ましく、具体的には下記式(1)で示される構造単位を40モル%以上含有するポリイミド樹脂が好ましい。このようなポリイミド樹脂は、溶媒に溶解しやすく、また吸水率が低いので好ましい。

【化3】

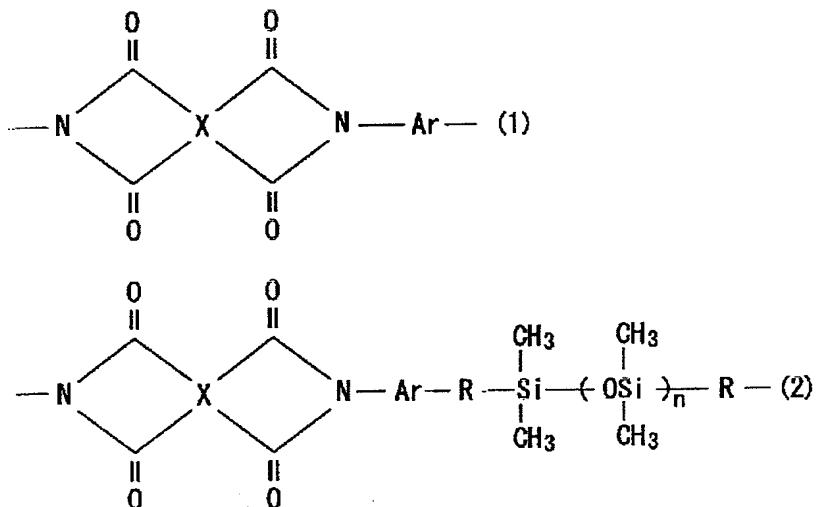


(式中、Xはビフェニル構造、ジフェニルエーテル構造またはジフェニルスルホン構造の4価の芳香族基を意味し、Arはジフェニルメタン構造、2,2-ビス[(フェノキシ)フェニル]プロパン構造、ビス[(フェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン構造、ビス(フェノキシ)ベンゼン構造、ビフェニル構造、フェニレン構造またはジフェニルエーテル構造の芳香族基を意味する。)

上記Ar構造のなかでも、テトラアルキル(炭素数4以下)ジフェニルメタン構造、2,2-ビス[(フェノキシ)フェニル]プロパン構造、1,4-ビス[(フェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン構造、1,4-ビス(フェノキシ)ベンゼン構造は溶媒溶解性が良好のため好ましい。

【0017】このようなポリイミド樹脂は、シロキサン変性ポリイミド樹脂であることが好ましく、具体的には下記式(1)および(2)で示される構造単位からなるものである。このシロキサン変性ポリイミド樹脂における式(1)で示される構造単位と、式(2)で示される構造単位の割合は、モル比で99.9~40:0.1~6.0であることが、シロキサン変性ポリイミド樹脂の溶媒溶解性が良好になるので望ましい。

【化4】



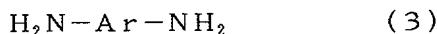
(式中、XおよびArは前記と同じ構造を意味し、Rは炭素数4以下のアルキル基またはメチレン基がSiに結合している $-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4-$ を意味し、nは0~32の整数を意味する。)

上記式シロキサン変性ポリイミド樹脂における式(1)で示される構造単位と、式(2)で示される構造単位の割合は、モル比で95~40:5~60であることがより好ましく、75~50:25~50であれば、溶媒溶解性はさらに向上するので好ましい。

【0018】また、リフロー時のポップコーン現象を起こさせないためにも、ポリイミド樹脂の吸水率は1%以下であることが好ましい。さらに、上記ポリイミド樹脂のガラス転移温度は、100~300°Cであることが好ましい。上記ポリイミド樹脂のガラス転移温度が100°C未満では、打ち抜き加工する際に接着シートが延伸して搬送性が問題となり、300°Cを超えると、接着力の著しい低下を招くという問題が生じる。また、上記ポリイミド樹脂の接着剤組成物中の比率は、全重量の10~30重量%、好ましくは10~20重量%とする。10重量%未満では、接着剤層にタックが生じることを抑えられないため著しく加工性が劣り、接着シートが打ち抜き加工する際に延伸するため、搬送性にも問題がある。30重量%を超えると、接着力の低下が顕著となる。

【0019】上記ポリイミド樹脂はテトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物、必要に応じてジアミノシロキサン化合物から合成することができる。ポリイミド樹脂の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、前記式(1)におけるXがビフェニル構造、ジフェニルエーテル構造またはジフェニルスルホン構造の4価の芳香族基を有するものが好ましく、具体的には、2, 3-, 3, 4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3-, 4, 4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-, 3, 3-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物が最適に使用される。

【0020】ポリイミド樹脂の合成に用いられるジアミン化合物は、下記式(3)で示されるジアミン化合物が含有されていることが望ましい。



(式中、Arは芳香環を1~4個有する化合物を意味し、ジフェニルメタン構造、2, 2-ビス[(フェノキシ)フェニル]プロパン構造、ビス[(フェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン構造、ビス(フェノキシ)ベンゼン構造、ビフェニル構造、フェニレン構造またはジフェニルエーテル構造の芳香族基を意味する。)

式(3)で示されるジアミン化合物としては、例えば下記のものが挙げられる。

3, 3-ジアミノビフェニル、3, 4-ジアミノビフェニル、4, 4-ジアミノビフェニル、3, 3-ジアミノジフェニルメタン、3, 4-ジアミノジフェニルメタン、4, 4-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-(3, 3-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-(3, 4-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-(4, 4-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-(3, 3-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3, 4-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(4, 4-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3-オキシジアニリン、3, 4-オキシジアニリン、4, 4-オキシジアニリン、3, 3-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス[1-(3-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(3-アミノフェニル)]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(3-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、

アミノフェニル) -1-メチルエチル] ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、3, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、3, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、3, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、3, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル-ビス(3-アミノフェノキシ)] ビフェニル、3, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] スルホン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル] プロパン、2, 2-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル] プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] プロパン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル] ヘキサフルオロプロパン、3, 3-ジアミノ-2, 2-, 4, 4-テトラメチルジフェニルメタン、3, 3-ジアミノ-2, 2-, 4, 4-テトラエチルジフェニルメタン、3, 3-ジアミノ-2, 2-, 4, 4-テトラブロピルジフェニルメタン、3, 3-ジアミノ-2, 2-, 4, 4-テトライソブロピルジフェニルメタン、3, 3-ジアミノ-2, 2-, 4, 4-テトラブチルジフェニルメタン、3, 4-ジアミノ-2, 3-, 4, 5-テトラメチルジフェニルメタン、3, 4-ジアミノ-2, 3-, 4, 5-テトラエチルジフェニルメタン、3, 4-ジアミノ-2, 3-, 4, 5-テトラブロピルジフェニルメタン、3, 4-ジアミノ-2, 3-, 4, 5-テトラブチルジフェニルメタン、4, 4-

ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトラメチルジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトラエチルジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトラプロピルジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトライソプロピルジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトラブチルジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹-ジエチル-5, 5¹-ジメチルジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹-ジメチルジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹-ジエチルジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトラメトキシジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトラエトキシジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトラプロポキシジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトライソプロポキシジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹, 5, 5¹-テトラブロキシジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹-ジメトキシジフェニルメタン、4, 4¹-ジアミノ-3, 3¹-ジエトキシジフェニルメタン、9, 9-ビス(3-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンなどが挙げられる。また、2-ヒドロキシ-p-フェニレンジアミン、3-ヒドロキシ-4, 4¹-ジアミノジフェニルエーテル、4, 3¹-ジヒドロキシ-3, 4¹-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3¹-ジヒドロキシ-4, 4¹-ジアミノベンゾフェノン、3, 3¹-ジヒドロキシ-4, 4¹-ジアミノジフェニルメタン、3, 3¹-ジヒドロキシ-4, 4¹-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4¹-ジヒドロキシ-3, 3¹-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2¹-ビス[3-ヒドロキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[3-ヒドロキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、3-カルボキシ-4, 4¹-ジアミノジフェニルエーテル、4, 3¹-ジカルボキシ-3, 4¹-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3¹-ジカルボキシ-4, 4¹-ジアミノベンゾフェノン、3, 3¹-ジカルボキシ-4, 4¹-ジアミノジフェニルメタン、3, 3¹-ジカルボキシ-4, 4¹-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4¹-ジカルボキシ-3, 3¹-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2¹-ビス[3-カルボキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[3-カルボキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタンなどの官能基を有するジアミン化合物が挙げられる。これらのジアミン化合物は2種以上を併用してもよい。

【0021】ポリイミド樹脂の合成に用いられるジアミノシロキサン化合物としては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチ

ルシロキサン（例えば、アミノプロピル末端のジメチルシロキサン4量体、8量体など）、1, 3-ビス（3-アミノフェノキシメチル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス（3-アミノフェノキシメチル）ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス（2-（3-アミノフェノキシ）エチル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス（2-（3-アミノフェノキシ）エチル）ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス（3-（3-アミノフェノキシ）プロピル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス（3-（3-アミノフェノキシ）プロピル）ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。これらのシロキサン化合物にあって、ポリシロキサンが用いられる場合、平均重合度が2~31、好ましくは2~16のものが用いられる。

【0022】本発明において好ましく用いられるポリイミド樹脂は、具体的には、次のような製造例が挙げられる。原料として、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミノシロキサン化合物と、ジアミン化合物とを有機溶媒中、必要に応じてイミダゾール類、1, 8-ジアゾビシクロ（5, 4, 0）ウンデセンなどアミン系、トリフェニルホスフィンなどリン系などの触媒存在下（反応物の0.1~6重量部）で、-20~150°C、好ましくは0~60°Cで、數十分間ないし数日間加熱し、ポリアミド酸を得た後、さらにこのポリアミド酸をイミド化してポリイミドを得る方法がある。

【0023】ポリアミド酸をイミド化する方法としては、加熱によりポリアミド酸を脱水閉環させる方法および脱水閉環触媒を用いて化学的に閉環させる方法がある。加熱により脱水閉環させる場合、反応温度は150~400°C、好ましくは180~350°Cであり、反応時間は数十分~数日間、好ましくは2時間~12時間である。化学的に閉環させる場合、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水安息香酸などの酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどのカルボジイミド化合物などの脱水閉環触媒と、必要に応じてピリシン、イソキノリン、イミダゾール、トリエチルアミンなどの閉環触媒を添加して、比較的低温（室温~100°C程度）で化学閉環させる方法がある。これらの触媒の使用量はジアミン総量の200モル%以上、好ましくは300~1000モル%である。このようにして得られたポリイミド樹脂は、その重量平均分子量が5,000~500,000である。好ましい重量平均分子量は8,000~200,000、より好ましくは10,000~100,000である。ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー（GPC）カラムNO. 910452を用い、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、標準試料としてポリスチレンを用いて測定した。

【0024】上記の反応に用いられる有機溶媒として

は、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどの硫黄含有溶媒、フェノール、クレゾール、キシレン、p-クロロフェノールなどのフェノール系溶媒などが挙げられる。また、必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ピリシン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロレン、ニトロベンゼン、テトラメチル尿素などを先の溶媒に混合して用いることも可能である。

【0025】また、本発明の半導体装置用接着剤組成物には、熱膨張係数、熱伝導率の調整あるいは作業性の制御などの目的で無機フィラーまたは有機フィラーを含有させることが好ましい。無機フィラーとしては粉碎型シリカ、溶融型シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、塗化チタン、塗化珪素、塗化硼素、硼化チタン、硼化タングステン、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化モリブデン、マイカ、酸化亜鉛、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモンまたはこれらの表面をトリメチルシロキシル基などで処理したものが挙げられる。有機フィラーとしては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエスチルイミド、ナイロン、シリコーンなどが挙げられる。フィラーの含有量は、全固形分に対して3~95重量部、好ましくは10~50重量部である。また、本発明の半導体装置用接着剤組成物には、被着体との密着性を向上させるために、カップリング剤を添加することも好ましい。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤およびアルミニウムカップリング剤を、全固形分に対して0.1~1.5重量部添加することが好ましい。

【0026】上記（A）~（D）の必須成分および各種添加剤は、これらを溶解する有機溶媒に溶解して接着剤溶液とする。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、酢酸メチル、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン（以下、「MEK」と略す。）、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ピリシン、

ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどが挙げられ、これらの中から各成分が溶解あるいは分散するように、いくつかの種類と量を適宜選択して使用する。これらの溶媒を用いて、少なくとも固体分を20%以上で調整する。固体分が20%未満であると、均一な接着シートの作製が難しくなる。

【0027】本発明の半導体装置用接着シートは、支持体の少なくとも一方の面に上記接着剤組成物が積層してなるものである。支持体としては剥離性フィルム、絶縁性フィルム、剥離紙などが用いられ、剥離性フィルムおよび絶縁性フィルムが好ましく用いられる。剥離性フィルムおよび絶縁性フィルムに用いられるフィルム材質はポリエチレンテレフタート（以下、「PET」と略す。）などのポリエステル類、ポリエチレンなどのポリオレフィン類、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルサルファン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルケトン、トリアセチルセルロースなどが好ましく使用され、さらに好ましくはポリエステル類、ポリオレフィン類およびポリイミドである。剥離性フィルムは、これらの材質からなるフィルムにシリコーンなどの離型剤で剥離処理を施したもののが好ましく使用される。これらのフィルムの片面または両面に、上記接着剤組成物を有機溶媒に溶解してなる接着剤溶液を塗布し、乾燥して接着剤層を形成し、好ましくはこの接着剤層を半硬化状態とする。接着剤層の乾燥後の厚さは、3~200μm、好ましくは5~50μmである。接着剤層を形成したフィルムの保管時には、必要に応じて保護フィルムを貼着し、使用時には剥がして用いる。

【0028】本発明の半導体装置用接着剤組成物および接着シートは、種々の電子部品において適用できるが、絶縁体層および導体回路を具備して構成されるIC用基板の回路面またはその裏面にICチップを積層した半導体に特に好適である。具体的には、TAB技術を利用したT-BGAまたは面実装型のCSP半導体などがある。具体的には、上述した図1、2、3に示す半導体装置において、そのICチップとIC用基板の絶縁体層および/または導体回路とを接着する接着剤として好適である。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明する。

【イミド系熱可塑性樹脂の合成】

【合成例1】攪拌機を備えたフラスコに、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニル

メタン7.76g(25ミリモル)とビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン6.21g(25ミリモル)、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物17.91g(50ミリモル)およびN-メチル-2-ピロリドン(NMP)150mlとを氷温下で導入し、攪拌を1時間続けた。次いで、得られた溶液を窒素雰囲気下、室温で3時間反応させてポリアミド酸を合成した。得られたポリアミド酸に、トルエン50mlおよびp-トルエンスルホン酸1.0gを加え、160℃に加熱した。反応の進行に伴ってトルエンと共に沸してきた水を分離しながら、イミド化反応を3時間行った。トルエンを留去し、得られたシロキサン変性ポリイミドワニスをメタノール中に注ぎ、得られた沈殿を分離、粉碎、洗浄、乾燥させる工程を経ることにより、上記式(1):(2)=50:50のシロキサン変性ポリイミド27.4g(収率91%)を得た。得られたシロキサン変性ポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718、1783cm⁻¹に典型的なイミドの吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0030】【合成例2】攪拌機を備えたフラスコに、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルメタン11.64g(37.5ミリモル)と、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン3.11g(12.5ミリモル)と、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物17.91g(50ミリモル)およびN-メチル-2-ピロリドン(NMP)150mlとを氷温下で導入し、攪拌を1時間続けた。次いで、得られた溶液を窒素雰囲気下、室温で3時間反応させてポリアミド酸を合成した。得られたポリアミド酸に、トルエン50mlおよびp-トルエンスルホン酸1.0gを加え、160℃に加熱した。反応の進行に伴ってトルエンと共に沸してきた水を分離しながらイミド化反応を3時間行った。トルエンを留去し、得られたシロキサン変性ポリイミドワニスをメタノール中に注ぎ、得られた沈殿を分離、粉碎、洗浄、乾燥させる工程を経ることにより、上記式(1):(2)=75:25のシロキサン変性ポリイミド29.6g(収率92%)を得た。得られたシロキサン変性ポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718、1783cm⁻¹に典型的なイミドの吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

	分子量	ガラス転移温度 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
合成例1	26000	186	458
合成例2	69000	224	421

【0032】[接着剤組成物の塗料の調製] (A) エポキシ樹脂、(B) エポキシ硬化剤、(C) ポリエステル系弹性体、(D) イミド系熱可塑性樹脂、硬化促進剤をメチルエチルケトン(MEK)にそれぞれ表2に示す重量% (固体分)となるように溶解して溶液を作製し、該溶液を固体分率35重量%となるように配合して本発明の半導体装置用接着剤組成物の塗料を得た。硬化促進剤は、2-エチル-4-メチルイミダゾールを1%MEK溶液(商品名; 2E4MZ、四国化成社製)として添加した。表2に示した実施例1~18における各化合物(A)、(B)、(C)、(D)は下記のものを使用した。

[実施例1]

(A) エポキシ樹脂: テトラグリシジルジフェニルメタン型エポキシ樹脂(商品名; エピコート604、油化シェルエポキシ社製)
(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液(商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)
(C) ポリエステル系弹性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名; RV-296、東洋紡社製)
(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

[実施例2]

(A) エポキシ樹脂: ジシクロ型エポキシ樹脂(商品名; HP-7200、大日本インキ社製)
(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液(商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)
(C) ポリエステル系弹性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名; RV-296、東洋紡社製)
(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

[実施例3]

(A) エポキシ樹脂: ビフェニル型エポキシ樹脂(商品名; エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製)
(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液(商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)
(C) ポリエステル系弹性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品

名; RV-296、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

[実施例4]

(A) エポキシ樹脂: テトラグリシジルジフェニルメタン型エポキシ樹脂(商品名; エピコート604、油化シェルエポキシ社製)
(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液(商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弹性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例2で得られたポリイミドの30%MEK溶液

[実施例5]

(A) エポキシ樹脂: ジシクロ型エポキシ樹脂(商品名; HP-7200、大日本インキ社製)
(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液(商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)
(C) ポリエステル系弹性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例2で得られたポリイミドの30%MEK溶液

[実施例6]

(A) エポキシ樹脂: ビフェニル型エポキシ樹脂(商品名; エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製)
(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液(商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弹性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例2で得られたポリイミドの30%MEK溶液

[実施例7]

(A) エポキシ樹脂: テトラグリシジルジフェニルメタン型エポキシ樹脂(商品名; エピコート604、油化シェルエポキシ社製)
(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液(商品名; ショーノールCKM2400、昭

和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液 (商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【実施例8】

(A) エポキシ樹脂: ジシクロ型エポキシ樹脂 (商品名; HP-7200、大日本インキ社製)

(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液 (商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液 (商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【0036】【実施例9】

(A) エポキシ樹脂: ビフェニル型エポキシ樹脂 (商品名; エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液 (商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液 (商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【実施例10】

(A) エポキシ樹脂: テトラグリシジルジフェニルメタン型エポキシ樹脂 (商品名; エピコート604、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液 (商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液 (商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例2で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【0037】【実施例11】

(A) エポキシ樹脂: ジシクロ型エポキシ樹脂 (商品名; HP-7200、大日本インキ社製)

(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液 (商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液 (商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例2で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【実施例12】

(A) エポキシ樹脂: ビフェニル型エポキシ樹脂 (商品名; エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液 (商品名; ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液 (商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例2で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【0038】【実施例13】

(A) エポキシ樹脂: テトラグリシジルジフェニルメタン型エポキシ樹脂 (商品名; エピコート604、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液 (商品名; ショーノールBRG555、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液 (商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【実施例14】

(A) エポキシ樹脂: ジシクロ型エポキシ樹脂 (商品名; HP-7200、大日本インキ社製)

(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液 (商品名; ショーノールBRG555、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液 (商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【0039】【実施例15】

(A) エポキシ樹脂: ビフェニル型エポキシ樹脂 (商品名; エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤: レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液 (商品名; ショーノールBRG555、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体: カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液 (商品名; UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂: 前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【実施例16】

(A) エポキシ樹脂：テトラグリシジルジフェニルメタン型エポキシ樹脂（商品名：エピコート604、油化シェルエポキシ社製）

(B) エポキシ硬化剤：レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液（商品名：ショーノールBRG555、昭和高分子社製）

(C) ポリエステル系弾性体：カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK／トルエン溶液（商品名：RV-296、東洋紡社製）

(D) イミド系熱可塑性樹脂：前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【0040】[実施例17]

(A) エポキシ樹脂：ジクロ型エポキシ樹脂（商品名：HP-7200、大日本インキ社製）

(B) エポキシ硬化剤：レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液（商品名：ショーノールBRG555、昭和高分子社製）

(C) ポリエステル系弾性体：カルボキシル基含有ポリ

エステルウレタン40%MEK／トルエン溶液（商品名：RV-296、東洋紡社製）

(D) イミド系熱可塑性樹脂：前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

[実施例18]

(A) エポキシ樹脂：ビフェニル型エポキシ樹脂（商品名：エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製）

(B) エポキシ硬化剤：レゾールフェノール樹脂50% MEK溶液（商品名：ショーノールBRG555、昭和高分子社製）

(C) ポリエステル系弾性体：カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK／トルエン溶液（商品名：RV-296、東洋紡社製）

(D) イミド系熱可塑性樹脂：前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【0041】

【表2】

	(A)	(B)	(C)	(D)	硬化促進剤
実施例1	10.1	9.9	50	30	-
実施例2	12.6	7.4	50	30	0.2
実施例3	14.1	5.9	50	30	0.2
実施例4	12	18	65	5	-
実施例5	18.8	11.2	65	5	0.2
実施例6	16.4	13.6	65	5	0.2
実施例7	8	12	60	20	-
実施例8	12.5	7.5	60	20	0.2
実施例9	10.9	9.1	60	20	0.2
実施例10	4	6	80	10	-
実施例11	6.25	3.75	80	10	0.2
実施例12	5.45	4.55	80	10	0.2
実施例13	10.1	9.9	60	20	-
実施例14	12.6	7.4	60	20	0.2
実施例15	14.1	5.9	60	20	0.2
実施例16	20.2	19.8	40	20	-
実施例17	25.2	14.8	40	20	0.2
実施例18	28.2	11.2	40	20	0.2

【0042】次に、(A) エポキシ樹脂、(B) エポキシ硬化剤、(C) ポリエステル系弾性体、(D) イミド系熱可塑性樹脂、硬化促進剤をメチルエチルケトン(MEK)にそれぞれ表3に示す重量%（固形分）となるように溶解して溶液を作製し、該溶液を固形分率35重量%になるように配合して、比較とする半導体装置用接着剤組成物の塗料を得た。硬化促進剤は、2-エチル-4-メチルイミダゾールを1%MEK溶液（商品名：2E

4MZ、四国化成社製）として添加した。表3に示した比較例1～9における各化合物(A)、(B)、(C)、(D)は下記のものを使用した。

[比較例1]

(A) エポキシ樹脂：テトラグリシジルジフェニルメタン型エポキシ樹脂（商品名：エピコート604、油化シェルエポキシ社製）

(B) エポキシ硬化剤：レゾールフェノール樹脂50%

MEK溶液(商品名;ショーノールBRG555、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体:カルボキシル基含有N

BR15%MEK溶液(商品名;ニッポール1072J、日本ゼオン社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂:前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【比較例2】

(A) エポキシ樹脂:テトラグリシジルジフェニルメタン型エポキシ樹脂(商品名;エピコート604、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤:レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液(商品名;ショーノールBRG555、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体:カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名;UR3500、東洋紡社製)

【0043】【比較例3】

(A) エポキシ樹脂:テトラグリシジルジフェニルメタン型エポキシ樹脂(商品名;エピコート604、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤:レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液(商品名;ショーノールBRG555、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体:カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名;UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂:前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【比較例4】

(A) エポキシ樹脂:ビフェニル型エポキシ樹脂(商品名;エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤:レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液(商品名;ショーノールBRG555、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体:カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名;UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂:前記合成例2で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【0044】【比較例5】

(A) エポキシ樹脂:ビフェニル型エポキシ樹脂(商品名;エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤:レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液(商品名;ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体:カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品

名;UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂:前記合成例2で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【比較例6】

(A) エポキシ樹脂:ジシクロ型エポキシ樹脂(商品名;HP-7200、大日本インキ社製)

(B) エポキシ硬化剤:レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液(商品名;ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体:カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名;UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂:前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【0045】【比較例7】

(A) エポキシ樹脂:ジシクロ型エポキシ樹脂(商品名;HP-7200、大日本インキ社製)

(B) エポキシ硬化剤:レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液(商品名;ショーノールCKM2400、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体:カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名;UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂:前記合成例1で得られたポリイミド30%MEK溶液

【比較例8】

(A) エポキシ樹脂:ビフェニル型エポキシ樹脂(商品名;エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤:レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液(商品名;ショーノールBRG555、昭和高分子社製)

(C) ポリエステル系弾性体:カルボキシル基含有ポリエステルウレタン40%MEK/トルエン溶液(商品名;UR3500、東洋紡社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂:ポリイミド30%NMP溶液(商品名;ユピファインLT-130、宇部興産社製)

【0046】【比較例9】

(A) エポキシ樹脂:ビフェニル型エポキシ樹脂(商品名;エピコートYX4000H、油化シェルエポキシ社製)

(B) エポキシ硬化剤:レゾールフェノール樹脂50%MEK溶液(商品名;ショーノールBRG555、昭和高分子社製)

(D) イミド系熱可塑性樹脂:前記合成例1で得られたポリイミドの30%MEK溶液

【0047】

【表3】

	(A)	(B)	(C)	(D)	硬化促進剤
比較例1	20.2	19.8	40	20	-
比較例2	20.2	19.8	60	-	-
比較例3	10.1	9.9	40	40	-
比較例4	3.5	1.48	80	15	0.2
比較例5	32.7	27.3	35	5	0.2
比較例6	31.25	18.75	30	20	0.2
比較例7	6.25	3.75	85	5	0.2
比較例8	14.1	5.9	60	20	0.2
比較例9	42.3	17.7	-	40	0.2

【0048】次に、実施例1～18および比較例1～9で用いられる(D)イミド系熱可塑性樹脂のガラス転移温度(℃)および吸湿率(%)を表4に示す。ガラス転移温度(℃)は、TMA測定機を用いて測定されたものであり、昇温速度10℃/分で加熱し、そのときの熱膨張の変位点を測定した。(D)イミド系熱可塑性樹脂の吸湿率(%)は、厚さ60μm、大きさ5cm×5cmのポリイミドフィルムを作製して測定した。吸湿率(%)は次のように測定された。先ず、このポリイミドフィルムを常温(25℃)の環境下に1週間放置した後

の重量(M1)を電子天秤で測定する。次に、このポリイミドフィルムを湿度0%のデシケーター内に1週間放置した後の重量(M2)を電子天秤で測定し、下記式(4)を用いて、(D)イミド系熱可塑性樹脂の吸湿率(%)を算出した。

$$(M2 - M1) / M1 \times 100 \quad (4)$$

その結果を表4に示す。

【0049】

【表4】

	イミド系熱可塑性樹脂の ガラス転移温度(℃)	イミド系熱可塑性樹脂の 吸湿率(%)
実施例1	186	0.5
実施例2	186	0.5
実施例3	186	0.5
実施例4	224	0.7
実施例5	224	0.7
実施例6	224	0.7
実施例7	186	0.5
実施例8	186	0.5
実施例9	186	0.5
実施例10	224	0.7
実施例11	224	0.7
実施例12	224	0.7
実施例13	186	0.5
実施例14	186	0.5
実施例15	186	0.5
実施例16	186	0.5
実施例17	186	0.5
実施例18	186	0.5
比較例1	186	0.5
比較例2	-	-
比較例3	186	0.5
比較例4	224	0.7
比較例5	224	0.7
比較例6	186	0.5
比較例7	186	0.5
比較例8	304	1.2
比較例9	186	0.5

【0050】[電気特性評価] 上記実施例1～18および比較例1～9の接着剤組成物の塗料を、乾燥後の厚さが50μmとなるように、剥離処理を施した厚さ38μmのポリエステルフィルム上に塗布し、熱風循環型乾燥機中にて130℃で5分間乾燥して、絶縁抵抗値測定用接着シートを作製した後、剥離処理を施した厚さ50μmのポリエチレン保護フィルムを貼り合わせた。その後、ポリエチレン保護フィルムを剥離しながら、この接着シートを厚さ75μmのポリイミドフィルム（商品名：ユーピレックス75S、宇部興産社製）に熱圧着した。次いで、ポリエステルフィルムを剥がして、3/4オンス銅箔を接着シートに熱圧着し、90℃で1時間、さらに150℃で2時間加熱して接着剤層を硬化させ、銅箔付きポリイミドフィルムを作製した。この銅箔付きポリイミドフィルムの銅箔面にフォトレジスト膜を熱圧着、エッチング、レジスト膜剥離を経て、導体／導体間距離50μm/50μmのくし型回路を作製し、電気特性評価試料とした。この評価試料の恒温恒湿試験前後の絶縁抵抗値を測定した。恒温恒湿試験は恒温恒湿槽を用いて、以下に示す条件で行った。

温度：130℃

温度：85%RH

印加電圧：直流電圧5V

電圧印加時間：300時間

また、くし型回路の導体（銅箔部）の電食の有無についても観察し、結果を表5に示した。

【0051】[反り特性評価] 上記実施例1～18および比較例1～9の接着剤組成物の塗料を、乾燥後の厚さが50μmとなるように、剥離処理を施した厚さ38μmのポリエステルフィルム上に塗布し、熱風循環型乾燥機中にて130℃で5分間乾燥して、絶縁抵抗値測定用接着シートを作製した後、剥離処理を施した厚さ50μmのポリエチレン保護フィルムを貼り合わせた。その後、ポリエチレン保護フィルムを剥離しながら、この接着シートの両面に厚さ75μmのポリイミドフィルム（商品名：ユーピレックス75S、宇部興産社製）を熱圧着した。この接着シートとポリイミドフィルムの積層体を、幅70mmに裁断して90℃で1時間、さらに150℃で2時間加熱して接着剤層を硬化させ、ポリイミドフィルム積層体を作製した。硬化したポリイミドフィルム積層体を70mm×5mmに裁断して、反り特性評価試料とした。この評価試料を、水平台上に凸状態になる

ように静置し、デジタル測定顕微鏡（オリンパス社製：STM-UM）で凸部の高さを測定し、結果を表5に示した。

【0052】

【表5】

	印加前 抵抗値 (Ω)	130°C/85%RH 印加300時間後		反り高さ (mm)
		抵抗値	くし形回路の電食	
実施例1	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例2	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例3	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例4	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例5	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例6	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例7	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例8	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例9	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例10	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例11	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例12	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例13	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例14	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例15	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例16	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例17	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
実施例18	10 ⁹	変化なし	無し	1.5以下
比較例1	10 ⁹	短絡	有り	1.9
比較例2	10 ⁹	短絡	有り	1.5以下
比較例3	10 ⁹	変化なし	無し	2.4
比較例4	10 ⁹	短絡	有り	1.6
比較例5	10 ⁹	変化なし	無し	2.5
比較例6	10 ⁹	変化なし	無し	2.3
比較例7	10 ⁹	短絡	有り	1.6
比較例8	10 ⁹	短絡	有り	1.9
比較例9	10 ⁹	短絡	有り	2.5

【0053】[耐リフロー性評価] 上記実施例1～18および比較例1～9の接着剤組成物の塗料を、乾燥後の厚さが50μmとなるように、剥離処理を施した厚さ38μmのポリエステルフィルム上に塗布し、熱風循環型乾燥機中にて130°Cで5分間乾燥して、絶縁抵抗値測定用接着シートを作製した後、剥離処理を施した厚さ50μmのポリエチレン保護フィルムを貼り合わせた。その後、ポリエチレン保護フィルムを剥離しながら、この接着シートを厚さ200μm、大きさ2.5cm×2.5cmの銅部分をエッチングしたガラスエポキシ基板（商品名：CCL-EL170、三菱ガス化学社製）に熱圧着した。次いで、ポリエステルフィルムを剥がして、0.9cm×0.7cmのガラスチップを、140°Cで3分間、0.1MPaの圧力で熱圧着し、90°Cで1時間、さらに150°Cで2時間加熱して接着剤層を硬化させ、耐リフロー性評価試料とした。この評価試料

を、恒温恒湿槽中に85°C、85%RHの条件で48時間曝露し、その後260°Cに設定されたIRリフロー炉を通過させ、剥離、発泡の有無を観察して、結果を表6に示した。

【0054】[耐温度サイクル性評価] 上記実施例1～18および比較例1～9の接着剤組成物の塗料を、乾燥後の厚さが50μmとなるように、剥離処理を施した厚さ38μmのポリエステルフィルム上に塗布し、熱風循環型乾燥機中にて130°Cで5分間乾燥して、絶縁抵抗値測定用接着シートを作製した後、剥離処理を施した厚さ50μmのポリエチレン保護フィルムを貼り合わせた。その後、ポリエチレン保護フィルムを剥離しながら、この接着シートを厚さ200μm、大きさ2.5cm×2.5cmの銅部分をエッチングしたガラスエポキシ基板（商品名：CCL-EL170、三菱ガス化学社製）に熱圧着した。次いで、ポリエステルフィルムを剥

がして、0.9cm×0.7cmのガラスチップを、140°Cで3分間、0.1MPaの圧力で熱圧着し、90°Cで1時間、さらに150°Cで2時間加熱して接着剤層を硬化させ、耐温度サイクル性評価試料とした。この評価試料を用いて、-65°C～150°Cの温度サイクル試験を行った。但し、この場合、150°Cおよび-65°Cではそれぞれ30分間の温度履歴を必須とし、「常温-高温-低温-常温」を1サイクルとして、500サイクルの条件で実施した。温度サイクル試験実施後、剥離、発泡の有無を観察し、結果を表6に示した。

【0055】[膜性・作業性評価] 上記実施例1～18および比較例1～9の接着剤組成物の塗料を、乾燥後の厚さが50μmとなるように、剥離処理を施した厚さ38μmのポリエステルフィルム上に塗布し、熱風循環型乾燥機にて130°Cで5分間乾燥して、絶縁抵抗値測

定用接着シートを作製した後、剥離処理を施した厚さ50μmのポリエチレン保護フィルムを貼り合わせた。その後、ポリエステルフィルムとポリエチレン保護フィルムを剥離して、この接着シートを、厚さ200μm、大きさ5cm×8cmの銅部分をエッチングしたガラスエポキシ基板(商品名: CCL-EL170、三菱ガス化学社製)に、ラミネーターを用いて120°Cで、1m/分の搬送速度で貼り合わせて、搬送性を確認した。また、この接着シートを、厚さ200μm、大きさ5cm×8cmの銅部分をエッチングしたガラスエポキシ基板(商品名: CCL-EL170、三菱ガス化学社製)の上に置き、作業性の重要項目である常温でのタック性および韌性を評価し、結果を表6に示した。

【0056】

【表6】

	耐リフロー性	耐温度サイクル性	搬送性	作業性
実施例1	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例2	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例3	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例4	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例5	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例6	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例7	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例8	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例9	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例10	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例11	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例12	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例13	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例14	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例15	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例16	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例17	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
実施例18	良好	良好	良好	タックなし、韌性あり
比較例1	剥がれあり	剥がれあり	良好	タックあり、韌性あり
比較例2	良好	良好	延びる	タックあり、韌性なし
比較例3	剥がれあり	剥がれあり	割れる	タックなし、韌性なし
比較例4	良好	良好	延びる	タックあり、韌性なし
比較例5	剥がれあり	剥がれあり	良好	タックあり、韌性あり
比較例6	剥がれあり	剥がれあり	割れる	タックあり、韌性なし
比較例7	剥がれなし	剥がれなし	延びる	タックあり、韌性なし
比較例8	剥がれあり	剥がれあり	良好	タックなし、韌性あり
比較例9	剥がれあり	剥がれあり	割れる	タックなし、韌性なし

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の半導体装置用接着剤組成物および半導体装置用接着剤組成物を用いた接着シートは、搬送性、作業性に優れ、耐リフロー性、加工性に優れた半導体装置用接着剤シートを工業的に提供するものであり、さらに本発明の半導体装置用接

着剤組成物によって表面実装用の半導体装置の信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 半導体装置の一例を示す断面図である。

【図2】 半導体装置の他の一例を示す断面図である。

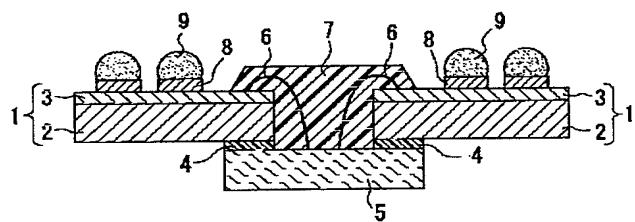
【図3】 半導体装置の他の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

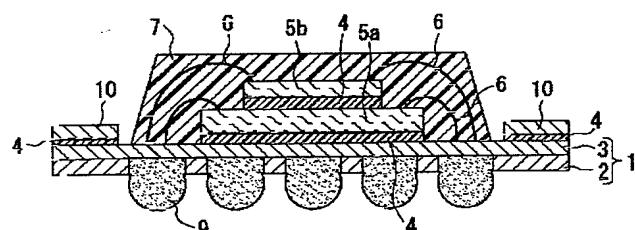
1 IC用基板
2 絶縁体層
3 導体電極
4 接着シート
5 ICチップ

6 金ワイヤー
7 樹脂
8 配線
9 はんだボール
10 補強板
11 放熱板

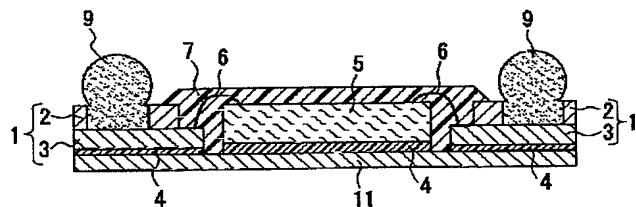
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

(参考)

C 09 J 179/08

C 09 J 179/08

Z

H 01 L 21/52

H 01 L 21/52

E

23/40

23/40

F

(72) 発明者 佐藤 健

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所電子材料事業部内

Fターム(参考) 4J004 AA11 AA13 AA15 AB05 BA02
CA04 CA06 CB03 FA05
4J036 AB17 AC02 AD08 AD09 AD20
AF06 AF08 AF15 AH04 AH09
DB05 DB20 DB21 DB22 DC03
DC05 DC06 DC10 DC19 DC31
DC35 DC40 DD02 FB08 FB11
FB13 FB14 JA06
4J040 EB032 EB052 EC031 EC061
EC071 EC121 EC131 EC381
EC391 EC401 ED001 ED002
EF112 EH032 GA01 GA03
GA05 GA07 GA11 GA14 GA20
GA24 GA31 HC04 HC05 HC12
HC22 HC23 HC25 HD03 JA03
JA09 JB02 KA16 LA08 LA09
MA02 MB03 NA20 PA30
5F036 BC05
5F047 AA17 AB01 AB03 BA23 BA34
BA39 BB03 BB16